This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

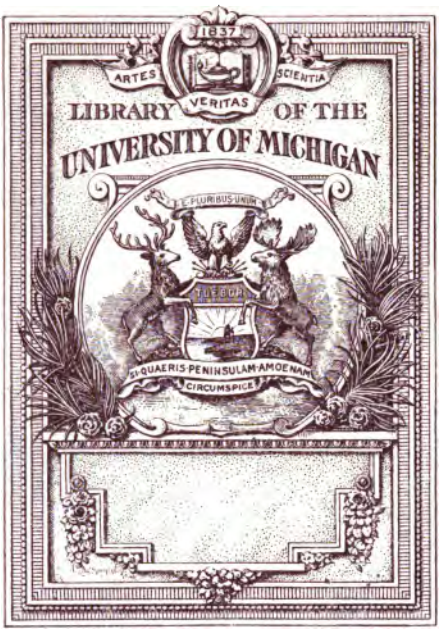
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.



THE GIFT OF

Prof. Alex. Zivet

QD
543
.W55

MESSUNG VON DIFFUSIONS-POTENTIALEN KONZENTRIERTER CHLORIDLÖSUNGEN.

DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE FRIDERICIANA ZU KARLSRUHE

VORGELEGTE

DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTOR-INGENIEURS

AUSGEFÜHRT

VON

AUGUST WEYL,
DIPL.-ING.

REFERENT: PROF. DR. M. LE BLANC
KORREFERENT: GEH. HOFRAT PROF. DR. H. BUNTE.

LEIPZIG
DRUCK VON METZGER & WITTIG
1905.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. R. Abegg im chemischen Institut der Universität Breslau in der Zeit von Oktober 1904 bis August 1905 ausgeführt. Die theoretischen Gesichtspunkte verdanke ich Herrn Prof. Dr. Abegg, und ich nehme an dieser Stelle Anlafs, ihm für den wertvollen und stets wohlwollenden Rat, durch den er meine Arbeit förderte, besten Dank zu sagen.

Auch den Herren Privatdozent Dr. Danneel und Dr. Jüttner bin ich für freundliche Ratschläge sehr zu Dank verpflichtet.

MEINEM LIEBEN ONKEL KARL

IN HERZLICHER DANKBARKEIT GEWIDMET.

150714

Geschichtliches.

Es ist bekannt, dafs bei der Berührung zweier verschiedener Metalle oder eines Metalles und einer Flüssigkeit im allgemeinen eine bestimmte E.M.K. entsteht. Die ersten Entdeckungen hierüber verdankt man VOLTA, der allerdings bei Ketten, wie es sein Cu-Schwefelsäure-Zn-Element und die gewöhnlichen Zellen sind, den Hauptteil der E.M.K. an die Berührungsstelle der Metalle verlegte; daneben schrieb er auch der Berührung der beiden Flüssigkeiten einen geringen Einfluſs zu. Es gelang ihm sogar, allein aus Leitern 2. Klasse einen Strom zu erhalten. Nach ihm war es NOBILI[1], der durch Einschalten verschiedener Flüssigkeiten zwischen zwei gleiche Paare: Metall-Elektrolyt zu ähnlichen Ergebnissen gelangte. WILD[2] fand, dafs für Lösungen nahe verwandter Salze das Spannungsgesetz gilt, aber nicht mehr, wenn saure Salze oder Säuren zur Anwendung kamen. Somit war der qualitative Nachweis geliefert, dafs auch die bloſse Berührung zweier verschiedener Flüssigkeiten elektrische Wirkungen auszuüben vermöge. Nimmt man die Erscheinung der Gasketten hinzu, so ist der Schluſs naheliegend, dafs im allgemeinen bei jedem System zweier sich berührender verschiedener Phasen, ein Teil der Gesamtenergie in elektrische umgewandelt werden kann. Die damit notwendig verbundenen Begleiterscheinungen sind in den drei Fällen in der Hauptsache: Wärmetönung allein, chemischer Umsatz und Vermischung. Eine quantitative Behandlung erfuhren die Diffusions-

[1] *Ann. chem. phys.* **38** (1828), 239.
[2] *Pogg. Ann.* **103** (1858), 353.

ketten indessen erst nach dem Erscheinen der Arbeiten E. DU BOIS REYMONDS[1] „Über die elektrischen Ströme im tierischen Organismus“ die wegen der Abwesenheit von Leitern 1. Klasse nur durch die Diffusion bedingt sein konnten. Die Untersuchungen seines Schülers J. W. MÜLLER[2] lassen bereits eine Gesetzmäfsigkeit erkennen. In der Anordnung: Alkali ($^1/_2$ norm.) — Salz ($^1/_4$ norm.) — Salz ($^1/_4$ norm.) — Alkali ($^1/_2$ norm.), verdünnte er die Salzlösung jedesmal ums Doppelte und erhielt als konstanten Unterschied 0.0083 Volt. Der logarithmische Gang des Potentials ist unverkennbar. Der bedeutendste Fortschritt geschah durch NERNST[3], der im Jahre 1889 auf thermodynamischer Grundlage eine einheitliche Theorie der Konzentrations- und Diffusionsketten schuf unter Benutzung der Begriffe der elektrolytischen Lösungstension und der Ionenbeweglichkeit. Die von ihm aufgestellten Formeln sind folgende:

a) Für das Einzelpotential:

$$\varepsilon = -\frac{RT}{n_e F} \ln \frac{P}{p}. \tag{1}$$

Für die Stromrichtung Elektrolyt-Elektrode ist ε positiv, im entgegengesetzten Falle negativ. R ist die Gaskonstante im elektrischen Masse ausgedrückt, T die absolute Temperatur, n_e die Wertigkeit des Metalles, $F = 96540$ Coulomb (die von einem g-Äquivalent transportierte Elektrizitätsmenge, P die elektrolytische Lösungstension des Metalles und p der osmotische Druck der zugehörigen Ionen.

b) Für die Kette:

$$\underset{\varepsilon}{P \mid p} \qquad \underset{\varepsilon_1}{p \mid P}$$

ist:

$$\varepsilon - \varepsilon_1 = \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{p}{p_1} \tag{2}$$

c) Für die Kette:

$$\underset{\varepsilon}{P \mid p} \;\mid\; \underset{\varepsilon_1}{p_1 \mid P_1}$$ (DANIELLsche Ketten)

ist:

$$\varepsilon - \varepsilon_1 = \pi = \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{P_1}{P} + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{p}{p_1}; \tag{3}$$

$$= EP - EP_1 + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{p}{p_1}.$$

[1] *Reicherts Archiv* 1867, 453.

[2] *Pogg. Ann.* 140 (1870), 114.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 2 (1888), 617; 4 (1889), 129.

d) Für Diffusionsketten:

$$p \mid p_1,^1$$

$$\varepsilon_d = \frac{\frac{l_K}{n_{eK}} - \frac{l_A}{n_{eA}}}{l_K + l_A} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{p_1}{p} \tag{4}$$

l_K und l_A sind die Beweglichkeiten, n_{eK} und n_{eA} die Wertigkeiten von Kation und Anion. Danach wird bei Berührung verschiedener Konzentrationen desselben binären Elektrolyten, wenn $l_K > l_A$ und $p > p_1$ ist, die konzentriertere Lösung negativer Pol sein.

e) Für Konzentrationsketten mit Überführung:

$$\underset{\varepsilon}{P} \mid \underset{\varepsilon_d}{p} \mid \underset{\varepsilon_1}{p_1} \mid P$$

wird:

$$\varepsilon - \varepsilon_1 + \varepsilon_d = \frac{\mathfrak{f}\, n}{n_e} \frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_1} \tag{5}$$

$\mathfrak{f}$ gibt die Anzahl Ionen an, in die die Molekel des Elektrolyten zerfällt, n ist die Überführungszahl des Anions.

Die Formeln (4) und (5) gelten genau nur für den Zustand vollständiger Dissoziation, sie setzen die Kenntnis der Beweglichkeiten und der Dissoziationsgrade bezw. des Verhältnisses der osmotischen Drucke der Ionen voraus.

Kurz nach Nernsts Veröffentlichung stellte Plank[2] (1890) folgende allgemeinere Formel für Diffusionsketten aus binären Elektrolyten auf:

$$\varepsilon_d = \frac{RT}{F} \ln \xi \tag{6}$$

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{\ln \frac{c_2}{c_1} - \ln \xi}{\ln \frac{c_2}{c_1} + \ln \xi} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1} \tag{7}$$

U_1, U_2, V_1, V_2 stellen die Ionenbeweglichkeiten für die beiden Lösungen dar, c_1, c_2 die Gesamtkonzentrationen der gelösten Salze.

ξ wird aus Gleichung (7), die in diesem Wert transzendent ist, durch Probieren gefunden und in (6) eingesetzt.

Eine Vereinfachung tritt ein, wenn die Gesamtkonzentration der Ionen in beiden Lösungen die gleiche ist.

[1] Das Vorzeichen gibt die Ladung der zuerst genannten Lösung an, hier also derjenigen vom osmotischen Druck p.

[2] *Wied. Ann.* **39** (1890), 161; **40** (1890), 561; ferner J. M. Lovén, *Zeitschr. phys. Chem.* **20** (1896), 593, sowie K. R. Johnson, *Ann. Phys.* **14** (1904), 995.

a) bei einwertigen Ionen:

$$\varepsilon_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{U_1 + V_2}{U_2 + V_1} \tag{8}$$

b) bei mehr- aber gleichwertigen Ionen:

$$\varepsilon_d = \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{U_1 + V_2}{U_2 + V_1} \tag{9}$$

Auch diese Formeln können wegen der Bedingung vollständiger Dissoziation und Kenntnis der Beweglichkeiten sämtlicher Ionen auf konzentrierte Lösungen keine Anwendung finden.

In vielen Fällen steht man vor dem Problem, die Differenz der Elektrodenpotentiale aus der Gesamtkraft der Kette zu bestimmen, was die Kenntnis des Diffusionspotentials voraussetzt; da zurzeit eine theoretische Bestimmung dieser Gröfse nur selten möglich ist, soll im folgenden ein rein empirischer Weg beschritten werden.

Theoretischer Teil.

Die Methode ist kurz folgende:

Aus der gleichen Lösungsfähigkeit verschiedener Chloridlösungen (A. und B.) für Hg_2Cl_2 wird auf gleiche Cl′-Konzentration und bei Gegenwart von Hg und Kalomel somit auch auf gleiche $Hg^{\cdot\cdot}_2$ und $Hg^{\cdot\cdot}$-Konzentration geschlossen. Die Gesamtkraft π der Kette:

$$\underset{\varepsilon}{Hg \mid Hg_2Cl_2} \quad \underset{\varepsilon_d}{A \mid B} \quad \underset{\varepsilon_1}{Hg_2Cl_2 \mid Hg}$$

wird durch die Einzelpotentiale ε, ε_1 und ε_d bestimmt

$$\pi = \varepsilon - \varepsilon_1 + \varepsilon_d \tag{10}$$

Sind die Quecksilberionkonzentrationen in A und B einander gleich, die von den Cl′-Konzentrationen wegen des Kalomelgleichgewichtes abhängen, so sind es auch die Einzelpotentiale:

$$\varepsilon = \varepsilon_1$$

damit wird:

$$\pi = \varepsilon_d \tag{11}$$

Die Messung ergibt hier unmittelbar die Kraft der Diffusionskette.

Sind die Hg_2Cl_2-Lösungsvermögen dagegen verschieden, so ist $\varepsilon \gtrless \varepsilon_1$; $\varepsilon - \varepsilon_1$ hat also hier einen bestimmten Wert. Wie weiter unten auf S. 27 dargelegt wird, sind die $Hg^{\cdot\cdot}_2$-Konzentrationen der

beiden Lösungen umgekehrt proportional den aufgenommenen $HgCl_2$-Mengen, deren Betrag die Analyse ergibt. Die Differenz der Elektrodenpotentiale ist dann aus Formel (2) berechenbar und durch Abzug dieses Wertes von π erhält man das gesuchte Diffusionspotential ε_d

$$\varepsilon_d = \pi - (\varepsilon - \varepsilon_1) \qquad (12)$$

Miahle[1] beobachtete im Jahre 1842, dafs konzentrierte NaCl-Lösung auf Hg_2Cl_2 einwirkt unter Auflösung von $HgCl_2$ und Ausscheidung von Quecksilber. Richards und Archibald[2] studierten

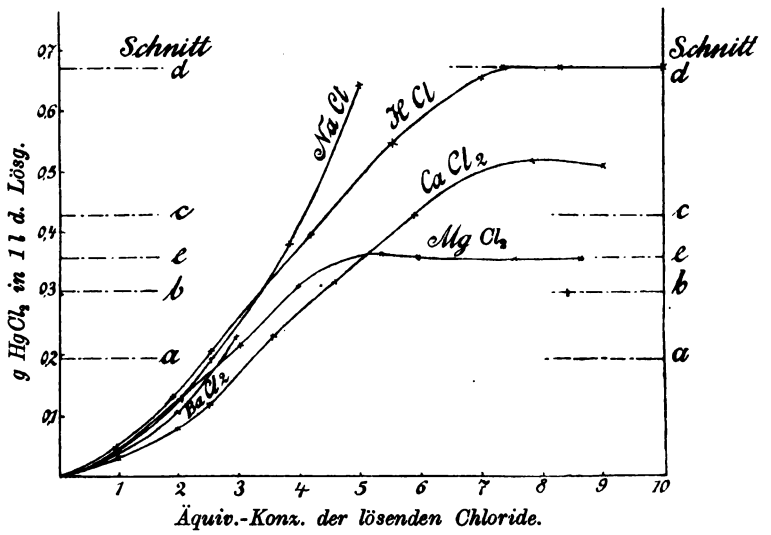


Fig. 1. (Der Anschaulichkeit wegen ist hier, wie in Fig. 3 die Konzentration des lösenden Chlorids, als der unabhängigen Variablen, auf der Abszissenachse aufgetragen.)

diese Erscheinungen näher. Sie dehnten ihre Untersuchungen auch auf Lösungen von HCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$ und $CdCl_2$ aus und bestimmten die quantitativen Verhältnisse. Ihre experimentellen Ergebnisse werden durch folgende Kurventafel veranschaulicht. Die Konzentrationen des lösenden Chlorids sind als Abszissen die gelösten $HgCl_2$-Mengen als Ordinaten aufgetragen. Die Aufstellung der Kurve für $MgCl_2$ geschah auf Grund eigener Analysen, die auf S. 12 beschrieben werden sollen.

[1] *Journ. pharm.* **26**, 108; *Ann. chim. phys.* [3] **5** (1842). 177.

[2] *Proc. Am. Acad.* **33** (1897), 1; *Zeitschr. phys. Chem.* **24**, 39; **40** (1902), 385.

Bei ihren Überlegungen kommen Richards und Archibald zu dem Schlusse, dafs eine bestimmte Eigenschaft der verschiedenen Lösungen für die Reaktion verantwortlich zu machen sei und zwar das Bestreben des in der gesättigten Kalomellösung in minimaler Menge vorhandenen $HgCl_2$, sich dem Cl′ der Salzlösung zu addieren unter Bildung eines komplexen Anions. Diese Eigenschaft des $HgCl_2$ ist für HCl-Lösungen bereits im Jahre 1890 von Le Blanc und Noyes[1] bei ihren Untersuchungen über Löslichkeitsbeeinflussung durch gleichanionige Salze festgestellt worden. Sie fanden, dafs in verdünnten (in bezug auf $HgCl_2$ und HCl) wie in konzentrierten Lösungen die Zusammensetzung des Komplexes ausgedrückt wird, durch die Formel: $(HgCl_2)Cl_2''$[2] und dafs das dreiwertige Anion $(HgCl_2)Cl_3'''$ selbst in $HgCl_2$-armen, HCl-reichen Lösungen nur in sehr geringer Menge vorkommen kann. Auch von der undissoziierten Verbindung H_2HgCl_4 kann praktisch nichts vorhanden sein, da sie für eine Lösung, enthaltend 7.7 Mole HCl und 7.3 Mole $HgCl_2$ die gleiche verseifende Wirkung auf Methylacetat fanden, wie für eine $HgCl_2$-freie 7.7 norm. HCl-Lösung. Sie schlossen daraus auf einen Dissoziationsgrad der komplexen Säure H_2HgCl_4 als von gleicher Gröfsenordnung mit dem der Salzsäure. Auch aus dem Gang der Kalomellösungskurve schlossen Richards und Archibald auf praktisch alleinige Gegenwart des zweiwertigen komplexen Anions. Diese durch Komplexbildung verursachte Löslichkeit des Hg_2Cl_2 erwies sich nun in den konzentrierten Chloridlösungen wesentlich verschieden und es liegt auf der Hand, diese Verschiedenheit den Unterschieden in den Ionisationsverhältnissen, d. h. der Cl′-Konzentration zuzuschreiben. Legt man z. B. durch den Punkt der $CaCl_2$-Kurve, der zur Äquivalentkonzentration 3.175 gehört, eine Parallele zur Abszissenachse, so erhält man Schnittpunkte mit den anderen Kurven bei den bezüglichen Konzentrationen:

$MgCl_2$	$BaCl_2$	NaCl	HCl
2.713	2.65	2.5	2.36

Diese 5 Lösungen enthalten im Gleichgewicht mit Quecksilber und Kalomel die gleiche Menge Sublimat, praktisch vollständig in Form des Komplexes $(HgCl_2)Cl_2''$ und aufserdem die gleichen Mengen an ungebundenem $HgCl_2$ (als im Gleichgewicht befindlich mit den beiden Bodenkörpern). Man erhält also für sämtliche 5 Lösungen:

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 389 ff.

[2] Sherill, *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1901).

$$\frac{[HgCl_2]}{[HgCl_4'']} = k \tag{13}$$

da ferner:

$$\frac{[HgCl_2]\cdot[Cl']^2}{[HgCl_4'']} = K \tag{14}$$

so wird:

$$[Cl'] = \sqrt{\frac{K}{k}} = k_1,$$

sie besitzen also gleiche Cl'-Konzentrationen und da

$$[Hg_2^{\cdot\cdot}]\cdot[Cl']^2 = L_{Hg_2Cl_2}$$

so ist auch

$$[Hg_2^{\cdot\cdot}] = \frac{L_{Hg_2Cl_2}}{k_1^2} = k_2,$$

d. h. die 5 Lösungen besitzen gleiche Hg-Ionkonzentrationen, demnach auch gleiches Potential ($\varepsilon = \varepsilon_1 \mp \varepsilon_2 = \ldots$) gegen Quecksilber. Schaltet man zwei derselben mit Quecksilber als Elektroden gegeneinander, wie in folgendem Falle:

$$\underset{\varepsilon}{Hg \mid Hg_2Cl_2} \qquad \underset{\varepsilon_d}{HCl_{2.36\,n.} \mid CaCl_{2\,3.17\,n.}} \qquad \underset{\varepsilon_1}{Hg_2Cl_2 \mid Hg}$$

so ist die gemessene Kraft π, da ε und ε_1 gleich und entgegengesetzt gerichtet sind, unmittelbar das Diffusionspotential der beiden Lösungen.

Eine gewisse Freiheit liegt immerhin in obiger Schlufsweise, indem die Sättigungskonzentrationen, sowie die Konstanten k, K und $L_{Hg_2Cl_2}$. Funktionen des lösenden Mediums sein können und auch das Massenwirkungsgesetz nicht mehr streng giltig ist. Doch war es bisher fast stets möglich, die veränderte Löslichkeit eines Körpers in einer wässerigen Salzlösung auf die durch dieses Salz bedingten besonderen Verhältnisse zurückzuführen, so dafs der allgemeine Charakter des Mediums als unverändert gelten konnte.

Von dieser Annahme wird auch hier Gebrauch gemacht.

Experimenteller Teil.

Richards und Archibald fanden, dafs das schon durch Hittorfs Bestimmung der Überführungszahlen in Lösung als stark komplex bekannte $CdCl_2$ keine wahrnehmbare Spur $HgCl_2$ aus Kalomel herauszulösen vermöge und schlossen daraus, dafs in ihr keine erhebliche Konzentration jener Molekelart (Cl') vorhanden sei. Es erschien darum von Interesse, auch $MgCl_2$ in die Untersuchung auf-

zunehmen, dessen erhebliche Selbstkomplexbildung durch zahlreiche Tatsachen wahrscheinlich gemacht wird und die Tafel auf S. 9 durch die Kurve für $MgCl_2$-Lösungen zu erweitern.

Das Material $MgCl_2.6aq$ war als rein von KAHLBAUM bezogen. Von jeder Lösung wurde der Cl-Gehalt vorher durch Titrieren mit $AgNO_3$ und $K_2Cr.O_4$ als Indikator bestimmt. Als Gefäße dienten Flaschen von 80 ccm Inhalt mit eingeschliffenem Stöpsel, der zur besseren Dichtung paraffiniert und mit Gummikappe versehen war. Nach 24 stündigem Schütteln mit Hg_2Cl_2 und Hg im Thermostaten bei $25^0 \pm 0.05^0$ wurde der Inhalt filtriert, abgemessen (50 ccm) und nach 2 stündigem Einleiten von H_2S das gefällte HgS auf einem gewogenem Neubauertiegel gesammelt, mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff sorgfältig ausgewaschen, bei 110^0 getrocknet, darauf mit siedendem CS_2 behandelt, wieder getrocknet und gewogen. Die Ergebnisse finden sich in folgender Tabelle:

Tabelle 1.

$HgCl_2$ in Magnesiumchloridlösungen.

Bodenkörper: Hg u. Hg_2Cl_2.

Nr.	Volum der Lösg. in ccm	Gewicht d. gef. HgS in mg	Gewicht d. $HgCl_2$ in 1 l Lösung	Konz. d. $MgCl_2$ Lösg. in g-Äquiv.
1	50	5.5	0.1284	1.97
2	50	9.4	0.2194	3
3	50	13.5	0.3151	3.93
4	50	15.8	0.3688	5.3
5	50	15.4 15.5	0.3595 0.3618	5.9
6	50	15.4	0.3595	7.51
7	50	15.3	0.3572	8.56

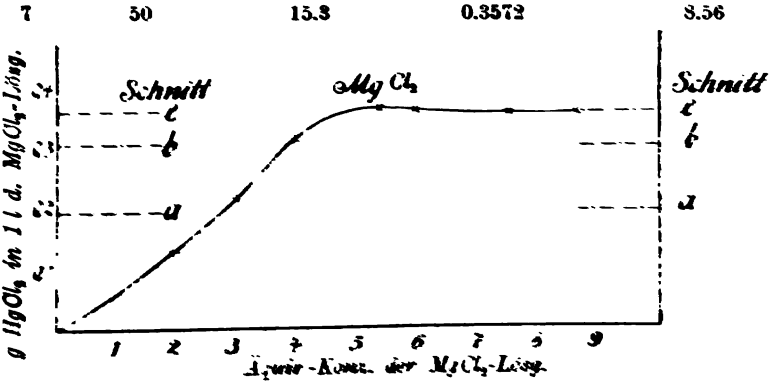


Fig. 2.

Zum Vergleich der Kurve mit denen von RICHARDS und ARCHIBALD für die anderen Salze sei auf S. 9 verwiesen. Das eigentümliche Verhalten von HCl und $CaCl_2$, das im Gang der Kurven zum Ausdruck kommt, findet sich verstärkt beim $MgCl_2$ wieder. Schon bei 5 norm. Lösung ist ein Maximum[1] der Löslichkeit[2] erreicht und von da ab, wie bei jenem ein schwacher Rückgang wahrzunehmen. Durch Hinzufügen von $MgCl_2.6aq$ zu seiner 5 norm. Lösung, würde also die Cl'-Konzentration nicht vermehrt, dieser Teil vielmehr in der Hauptsache zur Erhöhung der Komplexbildung verwandt werden. Neben einer wahrscheinlichen Bildung von komplexem Kation $Mg^{2x}_{n+x}Cl_{2n}$ dürfte die Bildung von anionischen Komplexen $Mg_nCl'^{y}_{2n+y}$ jedenfalls einen grofsen Teil des zugesetzten Salzes beanspruchen. Eine hohe Selbstkomplexbildung ist auch bei den konzentrierteren Salzsäuren zu vermuten, wo indes die Bildung von komplexem Anion weitaus als die vorherrschende erscheint. Später soll darauf näher eingegangen werden.

Auffallend ist das Sichschneiden der Kurven von $MgCl_2$, $CaCl_2$ und HCl, NaCl, d. h. das gröfsere Lösungsvermögen für Hg_2Cl_2 der jeweils ersteren Lösungen bei niederen Konzentrationen und ihr Zurückbleiben bei hohen.

Da, wie OSTWALD[3] gezeigt hat, die Korngröfse eines Körpers von Einfluſs auf seine Sättigungskonzentration ist, war es nötig, die Löslichkeit des oben benutzten Hg_2Cl_2 in einer schon von RICHARDS und ARCHIBALD untersuchten Lösung (NaCl : 4.96 norm.) zu bestimmen, um obige Werte für $MgCl_2$ mit den ihrigen für die anderen Salze vergleichen zu können und die zu den Schnitten *a* und *b* gehörigen $MgCl_2$-Konzentrationen zu finden.

Tabelle 2.

Nr.	Volum der Lösg. in ccm	Gew. d. gef. Lösg. in ccm	Gew. des $HgCl_2$ in 1 l Lösung	Konz. d. $MgCl_2$ in g-Äquiv.
1	50	27.4	0.640	4.96 gefunden
2	50	27.4	0.380	3.8 RICH. u. ARCH.
3	50	27.4	0.640	5 „ „
4	50	27.4	0.633	4.96 interp. aus (2 u. 3)

[1] HOMEYER und REISTERT, *Pharm. Zeitschr.* **33**, 738, zitiert nach CORNEY, Dict. of solubilities.

[2] Bemerkenswert ist, daſs auch das Maximum der Leitfähigkeit bei der Konzentration 5 liegt.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **34** (1900), 459.

Der Unterschied $\frac{640 - 633}{633} = 1.1\,\%$ gegen den aus den Daten von RICHARDS und ARCHIBALD interpolierten Wert (Nr. 4 der Tabelle) ist zu unerheblich, um die Vergleichbarkeit obiger Zahlen für $MgCl_2$ mit den ihren zu gefährden, um so mehr als ihre für diesen Punkt erhaltenen äufsersten Werte um $^1/_2\,\%$ von einander abweichen; die im Potential anzubringende Korrektion betrüge 0.00013 Volt.

Um der hierdurch wahrscheinlich gemachten Selbstkomplexbildung des $MgCl_2$ auf den Grund zu gehen, wurde folgende Untersuchung vorgenommen:

Löslichkeit von $Mg(OH)_2$ in NH_4-Salzlösungen.

Dafs Ammoniak aus Mg-Salzlösungen $Mg(OH)_2$ nur unvollständig ausfällt, ist lange bekannt. LOVÉN[1] untersuchte diese Verhältnisse in verdünnten Lösungen und wies nach, dafs es sich hier um einen Gleichgewichtszustand zwischen $Mg^{\cdot\cdot}$, $(OH)'$, $(NH_4)^{\cdot}$ und Cl' (oder Br usw.) mit $Mg(OH)_2$ als Bodenkörper handelt, der durch das Massenwirkungsgesetz bestimmt ist, entsprechend der Gleichung:

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl = MgCl_2 + 2NH_4OH; \qquad (15)$$

oder:

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4^{\cdot} = Mg^{\cdot\cdot} + 2NH_4.OH.$$

Aber schon für 0.1 norm. NH_4-Lösungen verändert der sonst konstante Ausdruck seinen Wert mehr und mehr, beim Chlorid rascher als beim Nitrat. Dies dürfte wohl auf der geringeren Elektroaffinität[2] des Cl beruhen, die eine gröfsere Neigung zur Komplexbildung bedingt. Es wurden nun Lösungen von NH_4NO_3, NH_4Cl, NH_4Br und NH_4J, 1 norm. und 3 norm. mit $Mg(OH_2)$ in Röhren gefüllt, diese zugeschmolzen und 48 Stunden im Thermostaten bei 25° geschüttelt. Das $Mg(OH)_2$ war als rein von KAHLBAUM bezogen. Zur vollständigen Befreiung von Karbonat wurde es geglüht und das entstandene MgO mit der entsprechenden Menge Wasser gelöscht. Nach dem Absitzen des Niederschlages wurden die Röhren vorsichtig geöffnet, die klare Flüssigkeit mittels nebenstehender Vorrichtung in eine auf Aufnahme graduierte 1 ccm-Pipette gedrückt, in ein Becherglas

Fig. 3.

[1] *Z. anorg. Chem.* 11 (1896), 404.

[2] ABEGG u. BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 453.

gespült und mit 0.1 norm. HCl und Nitrophenol als Indikator titriert. Die für NH_3 gefundene Konzentration (C) ist natürlich auch die Äquivalentkonzentration des durch den Umsatz in Lösung gegangenen Mg-Salzes.

Tabelle 3.

Gelöstes Mg-Salz[1]	Aus 1 norm. NH_4X Lösung freigem. NH_3 C	Aus 3 norm. NH_3 C
$Mg(NO_3)_2$	0.36	0.69
$MgCl_2$	0.39	0.90
$MgBr_2$	0.40	0.91
MgJ_2	0.39	0.87

Schon bei den 1 norm. Lösungen besteht ein merklicher Unterschied zwischen Nitrat einerseits und Chlorid, Bromid und Jodid andererseits. Sehr deutlich aber wird die Verschiedenheit bei den 3 norm. Lösungen, wo das Chlorid 30% mehr löst als das Nitrat, Bromid und Jodid annähernd das gleiche wie Chlorid. Die Möglichkeit der Bildung gelöster basischer Salze wurde qualitativ durch Schütteln einer konzentrierten $MgCl_2$-Lösung mit $Mg(OH)_2$ geprüft. Auch die geringsten Mengen des Hydroxyds brachten Trübung hervor, während die filtrierte Lösung nach dem Verdünnen klar blieb. Man darf wohl annehmen, daſs NH_3 und Mg-Salz in der Lösung wirklich äquivalent sind. Nimmt man für NH_4NO_3 und NHCl gleiche Dissoziationsgrade an, was annähernd zutrifft, so ist in der Massenwirkungsgleichung für das Ammoniakgleichgewicht:

$$\frac{[NH_4^{\cdot}]}{k[NH_3]} \cdot [OH'] = K_{NH_4OH} \qquad (16)$$

der erste Faktor gröſser beim Nitrat (wo weniger NH_3 freigemacht wird und mehr NH_4-Salz übrig bleibt), als bei den entsprechenden Haloiden, der zweite Faktor, die OH'-Konzentration, also kleiner; da ferner aus dem Löslichkeitsprodukt des Bodenkörpers $Mg(OH)_2$ folgt:

$$[Mg^{\cdot\cdot}] = \frac{L_{Mg(OH)_2}}{[OH^{\cdot}]^2} = \frac{L_{Mg(OH)_2} \cdot [NH_4^{\cdot}]^2}{K_{NH_4OH}^2 \cdot k^2 [NH_3]^2} = k' \cdot \left(\frac{NH_4^{\cdot}}{NH_3}\right)^2,$$

[1] Bodenkörper: $Mg(OH)_2$.

[2] Abegg und Bodländer, *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 443.

so wird in der Nitratlösung also die $Mg^{\cdot\cdot}$-Konzentration die gröfsere sein, trotzdem ihr Gesamtgehalt an Mg-Salz geringer ist. Dieser Umstand drängt zu dem Schlufs, dafs in den Haloidlösungen ein grofser Teil des Mg-Salzes in Form komplexer Ionen vorliegt, die MgX_2 als Neutralteil enthalten. Bei 8 norm. Lösungen ist der Unterschied noch weit gröfser in diesem Sinne, wie ein ungenauer Versuch zeigte. Das Verhältnis der von NH_4Cl und NH_4NO_3 gelösten Mengen $Mg(OH)_2$ betrug ungefähr $\frac{1.8}{1}$. Es ist somit festgestellt, dafs in konzentrierten Lösungen von $MgCl_2$ erhebliche Selbstkomplexbildung eintritt. Dadurch wird natürlich ein grofser Teil des in ihnen enthaltenen Chlors der Ionenbildung entzogen und dies dürfte der Grund für den horizontalen Verlauf seiner Kalomel-Lösungskurve oberhalb der Konzentration 5 sein.

Auch der Kurvenverlauf der anderen von Richards und Archibald untersuchten Chloride ist damit qualitativ zu erklären. Da nämlich die Komplexbildung um so stärker erfolgt, je schwächer elektroaffin die beteiligten Ionen sind[1], so stimmt dies damit, dafs die starken Alkalichloride sich der idealen Kurve[2] von Richards und Archibald am meisten nähern, während die Chloride der schwächeren Kationenbildner um so mehr davon abweichen, je schwächer elektroaffin diese sind, also in der Reihenfolge: Ba, Ca, Mg[3].

Messung der Diffusionsketten.

Die zur Potentialmessung verwendeten Salze waren als rein von Kahlbaum bezogen. Der Cl-Gehalt wurde durch Titrieren mit $AgNO_3$ 0.1 norm. und K_2CrO_4 als Indikator ermittelt, bei den Salzsäuren aufserdem die Azidität durch Titrieren mit NaOH und Phenolphthalein bestimmt. Das Quecksilber wurde anfänglich destilliert und bei öfterem Gebrauche durch mehrmaliges Behandeln mit salpetersaurer $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung gereinigt, die es in feinem Strahl auf einem Weg von 80 cm passierte. Das Kalomel wurde mit der jeweiligen Lösung einige Male gewaschen. Als Gefäfs diente das gewöhnliche Potentialgefäfs[4]; der Hahn war sorgfältig

---

[1] Abegg und Bodländer, *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 453.

[2] Wegen Berechnung derselben siehe Richards u. Archibald l. c. S. 394.

[3] Vergl. Abeggs Handb. d. anorg. Chem. II, 2, S. 1—4, (1905).

[4] Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, S. 377.

entfettet, um nach Belieben bei geöffneter und geschlossener Stellung messen zu können. Das Zwischengefäfs enthielt die spezifisch schwerere Flüssigkeit, so dafs unnötige Vermischung vermieden war.

In der Kurventafel auf S. 9 sind nun 5 Horizontalschnitte gelegt, die denjenigen Lösungen entsprechen welche

a	*b*	*e*	*c*	*d*	
0.194	0.305	0.360	0.430	0.674 g	$HgCl_2$

im Liter enthalten. Nach der auf S. 8 gemachten Annahme besitzen die zu einem Schnitte gehörigen Lösungen den gleichen Cl'- und dementsprechend gleichen $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionengehalt, so dafs der Wert $(\varepsilon - \varepsilon_1)$[1] für die aus ihnen aufgebauten Kalomelketten gleich 0 ist. Folgende Tabelle gibt die Konzentrationen der untersuchten Lösungen an.

Die Vertikalreihen entsprechen verschiedenen Konzentrationen desselben Salzes, die Horizontalreihen verschiedenen Salzen gleicher Cl'-Konzentration.

Tabelle 4.[2]

Schnitt	g $HgCl_2$ im Liter	$MgCl_2$ äquiv.	$CaCl_2$ äquiv.	$BaCl_2$ äquiv.	HCl äquiv.	NaCl äquiv.
d	0.673	—	—	—	10.06	5.08
	0.675	—	—	—	7.38	—
c	0.430	—	5.85	—	4.35	3.98
b	0.305	3.83	4.425	—	3.34	3.34
a	0.194	2.713	3.175	2.65	2.362	2.5
e	0.357	8.65	—	—	—	—
$e_,$	0.358	7.51	—	—	—	—
$e_{,,}$	0.362	5.88	—	—	—	—

Schnitt c.

Die Angaben stellen das Mittel von 5 Messungen dar, erhalten nach jedesmaliger Neufüllung. Das Potential stellt sich nicht sofort auf den konstanten Wert ein, sondern liegt zu Anfang ein wenig höher. Das zeigt sich besonders bei solchen Paaren, für die l_K und l_{K_1} (die Beweglichkeiten der Kationen in beiden) sehr verschieden voneinander sind, wie in der Kette:

$$HCl_c \mid NaCl_c \begin{cases} \text{Anfangswert: } -44.5 \text{ M.-V.,} \\ \text{Endwert: } \quad -42.5 \quad \text{„} \end{cases}$$

[1] Das ist die Differenz der Elektrodenpotentiale.

[2] Die Konzentrationen sind stets in g-Äquivalenten angegeben.

Hier wird der konstante Wert erst nach 5 Minuten erreicht. Dagegen ändert die Kette $Na_c \mid Ca_c$ ihren Wert nur um 0.5 M.-V. und innerhalb der ersten Minute. Die Messung wurde sowohl bei geöffnetem wie bei geschlossenem Hahn vorgenommen, bei Messungen mit der Zeit (siehe Seite 21) nur bei geschlossenem. Bei Wiederholungen mit derselben Flüssigkeit wurde das in der Kapillare befindliche wegen der stattgehabten Vermischung entfernt. Die Potentiale sind in Millivolt angegeben, das Vorzeichen gibt die Ladung der zuerst genannten Lösung an; bei der Kette $Ca_c \mid H_c$; $\varepsilon_d = +9$ M.-V., besitzt also die $CaCl_2$-Lösung gegen die HCl-Lösung ein positives Potential von 9 M.-V.

Tabelle 5.

HCl: 4.35 n.; NaCl: 3.98 n.; $CaCl_2$: 5.85 n.

Kette	ε_d Anfw.	ε_d Endw.	ε_d
$Ca_c \mid H_c$[1]	+9.5	+8.8	+9
$Na_c \mid H_c$	+44.5	+42.5	+43
$Na_c \mid Ca_c$	+10.5	+10	+10

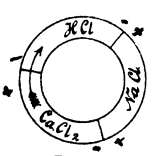


Fig. 4.

Bemerkenswert ist das Abweichen vom Spannungsgesetz. Schaltet man die 3 Flüssigkeiten zum Ringe zusammen, so entsteht ein elektrischer Strom mit der E.M.K. 24 Millivolt und der Richtung: $H_c \mid Na_c \mid Ca_c \mid H_c$, welcher so lange anhält, bis Vermischung eingetreten ist.

Schnitt b.

Tabelle 6.

Mg: 3.83; Ca: 4.425; H: 3.34; Na: 3.34.

Kette	ε_d Anfw.	ε_d Endw.	ε_d
$Ca_b \mid H_b$	+20	+17.6	+18
$Na_b \mid H_b$	+41	+38.5	+39
$Mg_b \mid H_b$	+20	+19	+19
$Na_b \mid Ca_b$	—	—	+5
$Na_b \mid Mg_b$	—	—	+10
$Ca_b \mid Mg_b$	—	—	+5

[1] Der Index bezeichnet den Schnitt, dem die Konzentration des betreffenden Salzes angehört; siehe Tabelle IV, sowie die Fig. 1, S. 9.

Die Kette Na_b | Mg_b | Ca_b | Na_b liefert hier keinen Strom; tritt aber H_b hinzu, etwa zwischen Ca_b und Na_b, so resultiert die E.M.K. 16 Millivolt.

Das an Beweglichkeit in verdünnten Lösungen dem $Mg^{\cdot\cdot}$ überlegene $Ca^{\cdot\cdot}$ wird in der Kette Mg_b | Ca_b positiv.

Schnitt a.

Tabelle 7.

Mg : 2.713; Ca : 3.175; Ba : 2.65; H : 2.36; Na : 2.5.

Kette	ε_d Anfw.	ε_d
Ca_a | H_a	+20	+18
Na_a | H_a	+35	+35
Mg_a | H_a	+23	+18
Ba_a | H_a[1]	+34.8	+37
Na_a | Ca_a	—	+3
Na_a | Mg_a	—	+7
Na_a | Ba_a	—	−4
Ca_a | Mg_a	—	+6
Ca_a | Ba_a	—	−5
Mg_a | Ba_a	—	−11

Für die Metallsalzlösungen unter sich gilt hier das Spannungsgesetz. Die Reihenfolge der Beweglichkeiten für $Ba^{\cdot\cdot}$ (57), $Ca^{\cdot\cdot}$ (53), $Mg^{\cdot\cdot}$ (49) in verdünnten Lösungen scheint sich umzukehren, indem die Mg-Lösung stets negativ, die Ba-Lösung positiv wird. Für die Annahme einer ungleichmäfsigen Änderung der Kationenbeweglichkeit liegt kein zwingender Grund vor, doch, wie aus später zu erwähnenden Tatsachen hervorgeht, ist die Vermutung naheliegend, dafs das in der $MgCl_2$-Lösung befindliche komplexe Anion sehr langsam[2] wandert, sowohl in bezug auf seine eigenen Kationen wie auf die Cl-Anionen der anderen (Ca- und Ba-) Lösung, und dadurch

[1] Siehe die Tabelle 13 und Fig. 8 auf S. 23.

[2] Die geringere Beweglichkeit komplexer Ionen wurden für das Anion $(J_2)J'$ von B. D. Steele, *Zeitschr. phys. Chem.* **40** (1902), 722, experimentell nachgewiesen. Bei der Elektrolyse einer Jod-Jodkaliumlösung zwischen gelatinierten Lösungen von LiCl (Anode) $NaC_2H_3O_2$ (Kathode), schied sich an der Grenze: Jodlösung. — Na-Acetat festes Jod ab, das nur aus dem Neutralteil der hinter den J'-Ionen zurückgebliebenen $J'(J_2)$-Ionen stammen kann. Vergl. aufserdem R. Abegg und W. Gaus, *Zeitschr. phys. Chem.* **40** (1902), 737.

die negative Ladung seiner Lösung bedingt, daſs auch in der 5.85 äquivalent norm. $CaCl_2$-Ladung (Schnitt c) sehr viel langsam wandernden komplexen Anions vorhanden ist, geht aus dem niedrigen Betrag der Kette: $Ca_c \mid H_c$; $\varepsilon_d = +9$ M.-V. hervor, während für $Na_c \mid H_c$; $\varepsilon_d = +43$ M.-V. erhalten wird.

Schnitt e.

Der Umstand, daſs die Kurve für $MgCl_2$ oberhalb der Konzentration 5.88 fast genau horizontal verläuft, gab die Möglichkeit, ε_d zwischen verschieden konzentrierten Lösungen eines und desselben Salzes unmittelbar zu messen. Die Potentiale sind, wie die Tabelle zeigt, nicht unbeträchtlich:

Tabelle 8.

Mg_e: 8.56; $Mg_{e'}$: 7.51; $Mg_{e''}$: 5.88.

Kette	ε_d	g $HgCl_2$ im Liter
$e \mid e'$	−6	(e) 0.3573
$e \mid e''$	−14	(e') 0.390
$e' \mid e''$	−8	(e'') 0.362

Zur Erklärung der Stromrichtung scheint bei der stark zunehmenden Komplexität[1] die Annahme einer sehr geringen Beweglichkeit des komplexen Anions unumgänglich zu sein.

Schnitt d.

Folgende Tabelle gibt die Diffusionspotentiale zweier hochkonzentrierter HCl-Lösungen, für die $\varepsilon - \varepsilon_1 = 0$ ist, gegeneinander, sowie gegen eine 5.08 norm. NaCl-Lösung wieder. Auffallenderweise liefert eine ringförmige Schaltung hier keinen Strom. Auf den sehr hohen Betrag der Kette $H_{10n} \mid H_{7.38n}$ soll weiter unten näher eingegangen werden.

Tabelle 9.

HCl: 10.06; HCl: 7.38 n; NaCl: 5.08 n.

Kette	ε_d Anfw.	g $HgCl_2$ im Liter ε_d	
$H_{10\,n} \mid H_{7.38\,n}$	zw. −46.6 u. −48.6	−47.7	0.674
$Na_{5.08\,n} \mid H_{10\,n}$	+125.7	+135	0.674
$Na_{5.08\,n} \mid H_{7.38\,n}$	+83	+87	0.674
	+81 nach 1 Min.		

[1] Bei zunehmender Konzentration an $MgCl_2$.

Bei den Ketten $Na_d \mid H_d$ liegen die Anfangswerte 9 bezw. 4 Millivolt unter den Endwerten. Die die konstante E.M.K. liefernde Diffusionszone stellt sich in beiden Fällen erst nach 15 Minuten her. Folgende Kurven veranschaulichen das Ansteigen.

Gang des Diffusionspotentials für die Kette: $Na_{d_{5\cdot 08}} \mid H_{10n}$.

Tabelle 10.

Gemessen nach Min.	ε_d in M.-V.	Gemessen nach Min.	ε_d in M.-V.	Gemessen nach Min.	ε_d in M.-V.
0.3	+125.7	11	+134.1	54	+131.5
0.5	+129.7	16	+134.6	56	+131.5
1	+131.6	17	+134.7	57	+131.5
1.5	+132.3	20	+134.8	58	+131.9
2	+133.7	23	+134.8	59	+131.3
2.5	+134	26	+134.9	60	+130.8
3	+134	30	+135	61	+130.5
3.5	+133.7	40	+134.6	62	+131.9
4	+133.4	45	+133.3	63	+131.3
5	+133.3	47	+133.0	64	+129.8
7	+133.4	48	+132.3	65	+129.9
8	+133.7	49	+132.2	70	+130.1
8.5	+133.9	51	+132.5		
9	+134	53	+132.3		

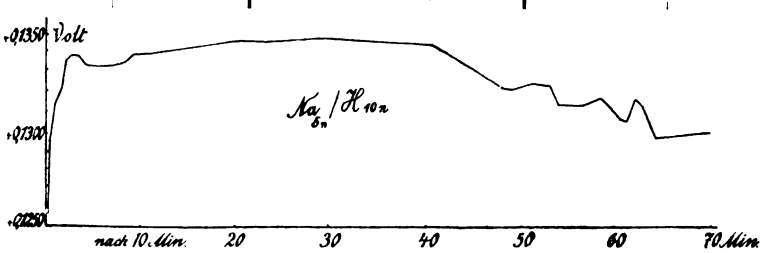


Fig. 5.

Gang des Diffusionspotentials für die Kette: $Na_{d_{\cdot\cdot 08}} \mid H_{7.38n}$.

Tabelle 11.

Gemessen nach Min.	ε_d in M.-V.	Gemessen nach Min.	ε_d in M.-V.	Gemessen nach Min.	ε_d in M.-V.
0.3	+83.1	6	+84.6	17	+87.2
1	+81.3	6.5	+84.9	19	+86.9
1.5	+81.2	7	+85	20	+87
2	+81.5	8	+85.7	22	+87.3
2.5	+81.9	9	+85.6	26	+87.6
3	+82.2	10	+86.3	28	+87.3
3.5	+82.5	12	+86.1	30	+87.2
4	+83	13	+86.3		
4.5	+83.3	15	+86.7		

Bemerkenswert ist im letzteren Falle das anfängliche Sinken der E.M.K. von 83.1 auf 81.2 M.-V.; bei $Na_d \mid H_{10n}$ konnte dies nicht beobachtet werden. Die Kette $H_{10n} \mid H_{7.38}$ zeigt keinen bestimmten Gang, der Anfangswert lag einmal höher, einmal tiefer, blieb aber

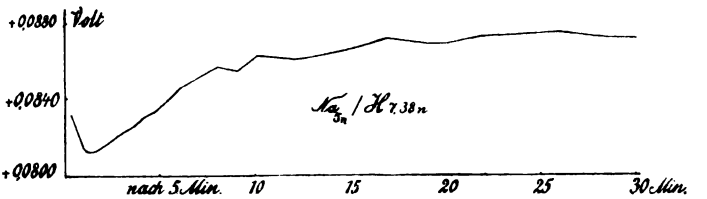


Fig. 6.

innerhalb der Grenzen von 2 M.-V. Der Endwert war stets der gleiche —47.7 M.-V.

Folgende Kurven zeigen, dafs auch bei Ketten MCl | HCl mit weniger konzentrierten Lösungen der Endwert sich nicht sofort einstellt.

Gang des Diffusionspotentials für die Kette: $Mg_a \mid H_a$.

Tabelle 12.

Gemessen nach Min.	ε_d in M.-V.	Gemessen nach Min.	ε_d in M.-V.	Gemessen nach Min.	ε_d in M.-V.
0.5	+23	8	+20.6	45	+18.5
1	+22.8	10	+20.1	70	+17.9
3	+21.8	25	+19.3		
6	+20.8	34	+18.8		

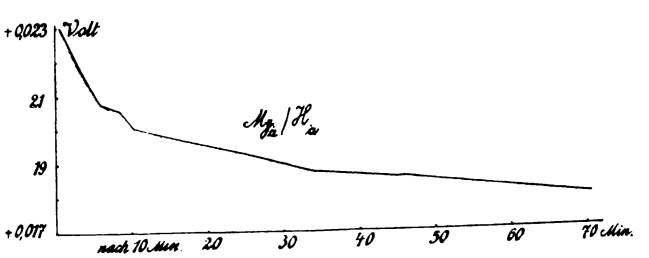


Fig. 7.

Gang des Diffusionspotentials für die Kette: $Ba_a \mid H_a$.

Tabelle 13.

Gemessen nach Min.	ε_d in M.-V.	Gemessen nach Min.	ε_d in M.-V.	Gemessen nach Min.	ε_d in M.-V.
0.3	34.8	6	36.7	15	36.8
0.5	34.9	7.3	37.0	16	36.8
1	35.3	8	37.2	17	36.8
2	35.2	9	37.4	18	36.8
2.5	35.1	10	37.5	19.5	36.7
3	35.2	11	37.4	20.5	36.6
4	36.3	12	37.0	22	36.5
4.5	36.6	13.5	36.8		
5	36.7	14	36.8		

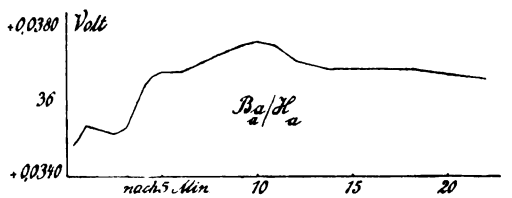


Fig. 8.

Die Gestalt der Kurven war bei mehrmaliger Wiederholung der Messung stets die gleiche. Es ist wohl zu vermuten, dafs der Gang des Potentials durch die allmähliche Einstellung eines stationären Diffusionsgefälles[1] bedingt ist.

Ob allgemein im Augenblick der Berührung der beiden Lösungen das Potential ein höheres ist, wegen des hier vorhandenen höchsten Diffusionsgefälles, konnte nicht festgestellt werden, doch zeigten einige Ketten, z. B. ($Mg_a \mid H_a$), einen anfänglich sinkenden, erst nach 10—20 Minuten konstant bleibenden Wert. Bemerkenswert ist das Minimum der Kurve für $Na_d \mid H_{7.38n}$, das bei $Na_d \mid H_{10n}$, vielleicht wegen sehr viel früheren Eintritts, nicht beobachtet werden konnte.

Messung der Kette:

$$H_2(Pt) \mid HCl_{10n} \mid HCl_{7.38n} \mid H_2(Pt).$$

Das hohe Diffusionspotential für $H_{10} \mid H_{7.38}$; $\varepsilon_d = -47.7$ M.-V. gab Veranlassung, die ebengenannte Wasserstoffkette zu messen,

[1] M. Planck, *Wied. Ann.* **40** (1890), 571. — J. M. Lovén, *Zeitschr. phys. Chem.* **20** (1896), 596.

um Aufschluſs über das Verhältnis der osmotischen Drucke der H·-Ionen zu gewinnen. Das zur Messung verwendete Gefäſs zeigt nebenstehende Figur.

Um baldige Sättigung zu erreichen, war die Flüssigkeitsmenge möglichst klein bemessen. Als Wasserstoffelektrode diente auf Glas gebranntes Glanzplatin[1], dessen dünne Schicht sich sehr rasch mit dem Gas sättigt und nach wenigen Minuten den konstanten Wert liefert. Das Wasserstoffgas wurde aus Zink und Schwefelsäure dargestellt, durch alkalische Permanganatlösung, Salzsäure 7 norm. und durch je zwei weitere Gefäſse mit Salzsäure 10 norm. bezw. 7 norm. zur jeweiligen Sättigung mit HCl-Gas geleitet. Durch Hahn *a* und Rohr *m* tritt es ins Elektrodengefäſs ein und verläſst es durch die Öffnung *o* im Elektrodenrohr.

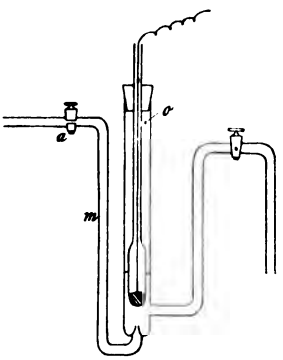


Fig. 9.

Die Messung ergab . . . . . $\pi =$ +0.0242 Volt ± 0.0001 Volt[2]
Korrektion[3] für gleichen H_2-Druck . −0.0006 „
$\pi = \varepsilon_{10} - \varepsilon_{7.38} + \varepsilon_d =$ +0.0236 Volt ± 0.0001 Volt
Korrigiert man für das vorher gefundene Diffusionspotential, so hat man in Abzug zu bringen . . . $\varepsilon_d =$ (−0.0477) „
und $(\varepsilon_{10} - \varepsilon_{7.38}) =$ +0.0713 Volt ± 0.0001 Volt

stellt die Differenz der Wasserstoffpotentiale an den Elektroden dar. Eine Berechnung von $(\varepsilon_{10} - \varepsilon_{7.38})$ und ε_d mittels der Nernstschen Formel (2) und (4), S. 6 u. 7, ist aus den oben (S. 7 u. 8) angeführten Gründen nicht angängig. — Ein unerwartetes Resultat

[1] F. G. Cottrell, *Zeitschr. phys. Chem.* **42** (1903), 405, sowie R. Luther und F. J. Brislee, *Zeitschr. phys. Chem.* **45** (1903), 222.

[2] Zur Kontrolle wurde die Messung mit vertauschten Elektroden wiederholt und der gleiche Wert, von der anderen Seite kommend, erhalten.

[3] Der HCl-Dampfdruck (p) einer 10 norm. Salzsäure ist um 35 mm höher als der einer 7.38 norm., der H_2-Dampfdruck also im ersten Falle um soviel kleiner als im zweiten $p_{HCl_{10}n} = 36.2$ mm, $p_{HCl_{7.38}n} = 1.2$ mm, demnach $p_{H_2 \text{ für } HCl_{10}n} = 723.8$ m; $p_{H_2 \text{ für } HCl_{7.38}n} = 758.8$ mm.

Die Korrektion berechnet sich nach der Formel:

$$\varepsilon_{H_2} - \varepsilon_{H_2'} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2'}}{p_{H_2}}.$$

ergab sich aber, als die für $\varepsilon_{10} - \varepsilon_{7.38}$ und $(\varepsilon_{10} - \varepsilon_{7.38} + \varepsilon_d)$ durch Messung gefundenen Werte in die nachstehenden zwei Gleichungen eingesetzt werden.

$$\varepsilon_{'} - \varepsilon_{''} + \varepsilon_d = 2\,n \cdot \frac{RT}{F} \cdot ln \frac{p_{'}}{p_{''}} \qquad (5)$$

$$\varepsilon_{'} - \varepsilon_{''} = \frac{RT}{F} \cdot ln \frac{p_{'}}{p_{''}} \qquad (2)$$

Die noch unbekannten Werte n und $\frac{p_{'}}{p_{''}}$ lassen sich folgendermaßen berechnen: Nach Division der oberen Gleichung durch die untere und Umformung ergibt sich:

$$n = \frac{1}{2} \cdot \frac{\varepsilon_{'} - \varepsilon_{''} + \varepsilon_d}{\varepsilon_{'} - \varepsilon_{''}},$$

und für vorliegenden Fall:

$$n = \frac{1}{2} \cdot \frac{23.6}{71.3};$$

$$n = 0.166;^2$$

$$\frac{p_{'}}{p_{''}} = 16.$$

Zufolge der Gleichung:

$$\frac{[H^{\cdot}] \cdot [Cl']}{[HCl]} = K$$

müssen bei Lösungen mit gleichen [Cl']:

$$\frac{[H^{\cdot}]}{[HCl]} = K_1$$

sein, also:

[1] Die Anwendung dieser Gleichungen auf vorliegenden Fall bleibt immerhin bedenklich, da in den konzentrierten HCl-Lösungen sowohl verschieden rasch wandernde Kationen wie Anionen sein können und dies nicht berücksichtigt ist. Demnach kann n hier nur die Bedeutung eines fingierten Wertes für die Überführungszahl des Anions haben.

[2] Während bei unendlicher Verdünnung n = 0.165 ist. Doch ist die Übereinstimmung wohl nur ein Zufall.

$$\frac{[H^{\cdot}]}{[H_1^{\cdot}]} = \frac{[HCl]}{[HCl_1]}.$$

Der aus den Daten von DOLEZALEK[1] interpolierte Wert für das Verhältnis der HCl-Dampfdrucke obiger Salzsäuren bei 30° beträgt: $\frac{D_{10\,n}}{D_{7.38}} = 30$. Der entsprechende Wert für $t = 25^0$ ist vermutlich etwas kleiner. Wenn auch (vielleicht wegen der Änderung der aktiven Masse des Wassers) die Quotienten $\frac{p_{'}}{p_{''}}$ u. $\frac{D_{10}}{D_{7.38}}$ (16 bzw. 30) nicht einander gleich sind, so zeigen sie doch einen gewissen Parallelismus. Mag der für n als einer fingierten Überführungszahl gefundene Wert annähernd richtig oder ganz falsch sein, so mufs doch aus dem hohen Betrag der gemessenen Potentiale $\varepsilon_{10} - \varepsilon_{7.38} = +0.0713$ V. und $\varepsilon_d = -0.0477$ V. geschlossen werden, dafs das Verhältnis der osmotischen Drucke der H-Ionen, das allein das Potential bestimmt, hier sehr grofs ist und nicht mehr gleich dem Verhältnis ihrer Konzentrationen. Die starke Zunahme des osmotischen Druckes der H· und des HCl-Dampfdruckes erklärt sich wohl auf ähnliche Weise, wie die abnorme Druckzunahme stark komprimierter Gase oder gelöster Substanzen, aus dem Gröfserwerden des Ausdrucks $(p \cdot v)$, dem Abweichen vom idealen Gas- bezw. Lösungszustande, denn wäre $\frac{c_{'}}{c_{''}} = 16$,[2] so müfste die H·-Konzentration der 7.38 norm. Salzsäure kleiner sein als 0.63 norm. $\left(= \frac{10 \text{ norm.}}{16}\right)$. Auch für $\varepsilon_d = 0$ und demgemäfs $\varepsilon_{10\,n} - \varepsilon_{7.38\,n} = +0.0236$ V., also bei gänzlicher Unrichtigkeit der Annahme, dafs gleicher Kalomellöslichkeit gleicher Cl′-Druck entspräche, berechnet sich: $\frac{c_{'}}{c_{''}} = 4$, was immer noch unwahrscheinlich ist, abgesehen davon, dafs dann wegen der Vervierfachung der H′ die Diffusionskette nicht klein oder gleich 0 sein könnte. Wie bei Mg, Ca, Na, so wird auch hier die Beweglichkeit des komplexen Anions eine geringere sein, als die des Cl′, wenn dies auch wegen der grofsen Beweglichkeit des H· und der damit zusammenhängenden Änderung des Ausdruckes $\frac{l_K - l_A}{l_K + l_A}$ weniger als dort ins Gewicht fällt.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 26 (1898), 334.

[2] $c_{'}$ u. $c_{''}$ = Ionenkonzentrationen.

Diffusionspotentiale für verschiedene Konzentrationen ein und desselben Chlorides.

Bei der Messung obiger Ketten (S. 18—20) war die Differenz der Elektrodenpotentiale gleich 0 und ε_d daher gleich der Gesamtkraft der Kette: π. Wie schon angedeutet (S. 9, Formel [12]) ist es aber möglich, ε_d für verschiedene Konzentrationen desselben Chlorids mit ungleichen Kalomellöslichkeiten zu bestimmen. — Die Differenz der Elektrodenpotentiale $(\varepsilon - \varepsilon_{,})$ kann hier einen beträchtlichen Wert haben und mufs bekannt sein, um aus Gleichung $\pi = (\varepsilon - \varepsilon_{,}) + \varepsilon_d$ das Diffusionspotential ε_d zu berechnen. Aus den auf S. 10 erwähnten Arbeiten von Le Blanc und Noyes und Richards und Archibald geht hervor, dafs das gelöste $HgCl_2$ praktisch vollständig in Form des zweiwertigen komplexen Anions $HgCl_4''$ vorliegt. — Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes verlangt:

$$\frac{[HgCl_4'']}{[HgCl_2] \cdot [Cl']^2} = K$$

und da $(HgCl_2)$ bei Anwesenheit von Quecksilber und Kalomel konstant ist:

$$\frac{[HgCl_4'']}{[Cl']^2} = k_1;$$

da ferner:

$$[Cl']^2 = \frac{L_{Hg_2Cl_2}}{[Hg_2'']},$$

so erhält man:

$$[HgCl_4''] \cdot [Hg_2''] = k_1 \cdot L_{Hg_2Cl_2} = k_2;$$

$$\frac{[Hg_2'']_{,}}{[Hg_2'']_{,,}} = \frac{[HgCl_4'']_{,,}}{[HgCl_4'']_{,}} = \frac{(\text{gelöstes } HgCl_2)_{,,}}{(\text{gelöstes } HgCl_2)_{,}}.$$

Damit ist der Weg zur Berechnung von $(\varepsilon - \varepsilon_{,})$ gegeben:

$$(\varepsilon - \varepsilon_{,}) = \frac{RT}{2F} ln \frac{[Hg_2'']_{,}}{[Hg_2'']_{,,}} = 0.0296 \cdot \log \frac{[Hg_2'']_{,}}{[Hg_2]_{,,}}$$

$$= -0.0296 \cdot \log \frac{(\text{gelöstes } HgCl_2)_{,}}{(\text{gelöstes } HgCl_2)_{,,}}.$$

Dieser Wert eingesetzt in Gleichung (12) ergibt:

$$\varepsilon_d = \pi + 0.0296 \cdot \log \frac{(\text{gelöstes } HgCl_2)_{,}}{(\text{gelöstes } HgCl_2)_{,,}}.$$

Für die Kette:

$$\underset{\varepsilon}{Hg} \mid \underset{d}{Hg_2Cl_2Na_{5.08\,n}} \mid \underset{\varepsilon_d}{} \underset{a}{Na_{2.5\,n}Hg_2Cl_2} \mid \underset{\varepsilon_{,}}{Hg}$$

wurde z. B. gefunden:

$$\pi = (\varepsilon - \varepsilon_{,}) + \varepsilon_d = -0.022 \text{ Volt}$$
$$(\varepsilon - \varepsilon_{,,}) \ldots = -0.016 \quad ,,$$
$$Na_{5.08\,n} \mid Na_{2.5\,n}\colon \varepsilon_d = -0.006 \text{ Volt}$$

Die konzentrierte NaCl-Lösung zeigt also in Berührung mit der verdünnten ein negatives Diffusionspotential von 6 M.-V. In gleicher Weise wurden die entsprechenden Zahlen für die Ca-, Na-, H- und Mg-Chloridlösungen bestimmt. Sie sind in folgenden Tabellen enthalten. Die Buchstaben der ersten Spalte bezeichnen die Horizontalschnitte, denen die darunter stehenden Konzentrationen des betreffenden Salzes angehören; Spalte 2 enthält die Werte für die Gesamtkraft der Kette: $\pi = (\varepsilon - \varepsilon_{,} + \varepsilon_d)$, 3 das Verhältnis der gelösten Hg-Mengen, 4 die Differenz der Elektrodenpotentiale $(\varepsilon - \varepsilon_{,,})$ und 5 die Diffusionspotentiale ε_d. Spalte 6 in der Tabelle für die Salzsäuren zeigt das Verhältnis der osmotischen Drucke der H· wie es sich nach Einsetzen von $n = 0.166$ in Gleichung 5 berechnen würde. Als das wahre Verhältnis der H·-Konzentrationen kann es natürlich nicht aufgefafst werden.

Tabelle 14.

$CaCl_2$.

Bezeichnung der Ketten	π	$\frac{\text{(gel. } HgCl_2)_{,}}{\text{(gel. } HgCl_2)_{,,}}$	$\varepsilon - \varepsilon_1$	ε_d
$c_{5.85\,n} \mid b_{4.425\,n}$	−9	1.41	−4.5	−4.5
$c \mid a_{2.175\,n}$	−16.5	2.22	−10.3	−6
$b \mid a$	−8	1.57	−5.8	−2.5
		NaCl.		
$d_{5.08\,n} \mid c_{2.98\,n}$	−10.5	1.57	−5.8	−4.5
$d \mid b_{3.84\,n}$	−15	2.21	−10	−5
$d \mid a_{2.5\,n}$	−22	3.47	−16	−6
$c \mid b$	−5.5	1.41	−4.5	−1
$c \mid a$	−13	2.22	−10.3	−2.5
$b \mid a$	−8	1.57	−5.8	−2

HCl.

Bezeichnung der Ketten	π	$\frac{(\text{gel. } HgCl_2)_{,}}{(\text{gel. } HgCl_2)_{,,}}$	$\varepsilon - \varepsilon_{,}$	ε_d	$\frac{p_H}{p_{H_1}}$
$d_{10\,n} \mid c_{4\cdot35\,n}$	−128	1.57	−5.8	−122	$1.2\cdot10^3$
$d_{10\,n} \mid b_{3\cdot34\,n}$	−149	2.21	−10	−139	$3.2\cdot10^3$
$d_{10\,n} \mid a_{2\cdot36\,n}$	−176	3.47	−16	−160	$1.1\cdot10^4$
$d_{7\cdot38\,n} \mid c$	−74	1.57	−5.8	−68	$0.52\cdot10^2$
$d_{7\cdot38\,n} \mid b$	−97	2.21	−10	−87	$1.6\cdot10^3$
$d_{7\cdot38\,n} \mid a$	−126	3.47	−16	−110	$6\cdot10^3$
$c \mid b$	−23	1.41	−4.5	−19	3
$c \mid a$	−52	2.22	−10.3	−42	11.5
$b \mid a$	−29	1.57	−5.8	−23	3.8

$MgCl_2$.

Bezeichnung der Ketten	π	$\frac{(\text{gel. } HgCl_2)_{,}}{(\text{gel. } HgCl_2)_{,,}}$	$\varepsilon - \varepsilon_1$	ε_d
$e_{3\cdot56} \mid b_{3\cdot83}$	−26	1.17	−2	−24
$e \mid a_{2\cdot713}$	−34	1.84	−8	−26
$e_{,7\cdot03\,n} \mid b$	−20.5	1.18	−2	−18.5
$e_{,} \mid a$	−29	1.85	−8	−21
$e_{,,5\cdot88\,n} \mid b$	−13	1.187	−2	−11
$e_{,,} \mid a$	−21.5	1.865	−8	−13.5
$b_{3\cdot83} \mid a_{2\cdot713}$	−8.5	1.57	−5.8	−2.5

Die Diffusionspotentiale für je zwei Metallsalze, soweit ihre Konzentrationen innerhalb der Schnitte a, b und c liegen, betragen nur einige Millivolt, z. B.: $Ca_c \mid Ca_a$ $\varepsilon_d = -1$ M.-V. Dagegen zeigen die Messungen von Lösungen des horizontalen Teils der $MgCl_2$-Kurve ein bedeutendes Ansteigen des Potentials fürs gleiche Konzentrationsverhältnis, d. h. des Ausdrucks $\frac{\varepsilon_d}{\frac{c_{,}}{c_{,,}}}$; $c_{,}$ und $c_{,,}$ bedeuten die Gesamtkonzentrationen, ε_d ihr Diffusionspotential z. B. für die Kette:

$$Mg_{8.56\,n} \mid Mg_{5.88\,n}: \frac{\varepsilon_d}{\frac{c_{,}}{c_{,,}}} = \frac{-14}{2.68} = -9.7 \text{ M.V.},$$

dagegen für:

$$Mg_{3.83\,n} \mid Mg_{2.71n}: \frac{\varepsilon_d}{\frac{c_{,}}{c_{,,}}} = \frac{-2.5}{1.41} = -1.8 \text{ M.V.}$$

Auch für zwei um eine Normalität verschiedene Lösungen ist ε_d bei höheren Konzentrationen gröfser als bei niederen, z. B. für:

$$Mg_{8.56n} \mid Mg_{5.88n}: \frac{\varepsilon_d}{c_{'} - c_{''}} = \frac{-14}{2.68} = -5.2 \text{ M.V.},$$

dagegen für:

$$Mg_{3.33n} \mid Mg_{2.71n}: \frac{\varepsilon_d}{c_{'} - c_{''}} = \frac{-2.5}{1.12} = -2.2 \text{ M.V.};$$

berechnet man für sämtliche Paare von $MgCl_2$-Lösungen die Quotienten $\frac{\varepsilon_d}{c_{'} - c_{''}}$ und trägt sie als Ordinaten in ein Koordinatensystem mit den arithmetischen Mitteln der Konzentrationen ($c_{'}$ und $c_{''}$) als Abszissen ein, so erhält man eine der folgenden ähnliche Kurve. Je

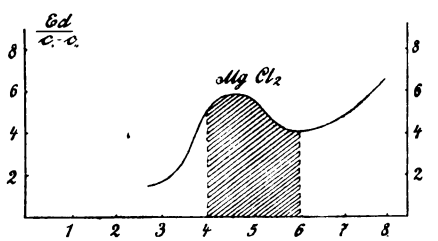


Fig. 10.

kleiner die Konzentrationsunterschiede genommen werden, desto mehr nähert sich die so konstruierte Kurve der wirklichen. Auch sie zeigt ein Maximum bei der Konzentration 5, ebenso wie die Kurven für das Kalomellösungsvermögen und die spezifische Leitfähigkeit. Will man nun ε_d für ein beliebiges Konzentrationspaar (z. B. für $Mg_{6n} \mid Mg_{4n}$, in der Figur schraffiert) haben, so bestimmt man nur das von den beiden Ordinaten, der x-Achse und der Kurve begrenzte Flächenstück in den Koordinationseinheiten. Die erhaltene Zahl gibt dann das Diffusionspotential in Millivolt an. Bedingung für dieses Verfahren ist die Gültigkeit des Spannungsgesetzes, was für $MgCl_2$ innerhalb 2.7 und 8.6 norm. annähernd der Fall ist. Auch für die Salzsäuren untereinander[1] gilt das Spannungsgesetz, dagegen nicht für Ketten MCl | HCl. Die grofse Beweglichkeit des $H^{\cdot}$ gibt sich auch in den Diffusionspotentialen der Tabelle kund. Schon die Kette $H_{3.34n} \mid H_{2.36n}$ besitzt die E.M.K. −23 M.-V.,

[1] Die soeben für $MgCl_2$ beschriebene Kurve läfst sich demnach auch für Salzsäure konstruieren.

während bei Anwendung sehr verdünnter HCl-Lösungen das Konzentrationsverhältnis $\frac{3.9}{1}$ nötig ist, um diesen Betrag zu erreichen. Nach den höheren Konzentrationen hin wird das Ansteigen noch deutlicher, für $H_{10} \mid H_{7.38n} : \varepsilon_d = -47.7$ M.-V. Dies dürfte, wie schon auf S. 26 ausgeführt wurde, darauf zurückzuführen sein, daſs in diesen Gebieten der osmotische Druck des $H^{\cdot}$ rascher wächst als seine Konzentration.

Versuche mit dem Kapillar-Elektrometer.

Wegen der gleichen Kalomelaufnahme der Salzsäuren 10 norm. und 7.38 norm. schien es von Interesse, ihre kapillarelektrischen Eigenschaften zu vergleichen. Es ist bekannt, daſs die Oberflächenspannung des Quecksilbers auſser von dem allgemeinen Charakter der angrenzenden Flüssigkeit auch von deren Hg-Ionenkonzentration abhängt. Eine anschauliche Deutung erhielt diese Erscheinung durch die Theorie der elektrischen Doppelschichten von Helmholtz[1].

Danach bewirkt eine Ansammlung von Elektrizität auf der Oberfläche des Quecksilbers eine Dehnung derselben, die der Oberflächenspannung entgegenwirkt. Wird die Ladung beseitigt, so kann die Oberflächenspannung voll zum Ausdruck kommen. Der Effekt der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Konzentration besteht in dem Bestreben des Hg, als Ion in Lösung zu gehen, bezw. aus dem Ionenzustand in den metallischen überzugehen. Dieses Bestreben wird gröſser, wenn die Lösung an $Hg_2^{\cdot\cdot}$ verdünnter, es wird geringer, wenn sie daran konzentrierter ist. Verwendet man zwei verschieden konzentrierte HCl-Lösungen von gleicher Cl'- bezw. $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Konzentration, so hängt es vom allgemeinen Charakter dieser Flüssigkeiten ab, ob die Kuppe in beiden Fällen den gleichen oder einen veränderten Stand zeigt. — Der Versuch mit den genannten HCl-Lösungen ergab fast genau den gleichen Stand der Kuppe; eine E.M.K. von 1 M.-V. in der Richtung $HCl_{10n} \mid Hg$ war nötig, um den Unterschied auszugleichen.

---

[1] Wissenschaftl. Abhandl. 1, S. 925; Über Elektrokapillarität siehe ferner: Ostwald, *Zeitschr. phys. Chem.* **1** (1887), 583. — Paschen, *Wied. Ann.* **41** (1890), 42. — Smith, *Zeitschr. phys. Chem.* **32** (1900), 433. — J. J. van Laar, *Zeitschr. phys. Chem.* **41** (1902), 385. — Palmaer, *Zeitschr. phys. Chem.* **25** (1898), 265. — J. Billitzer, *Zeitschr. phys. Chem.* **48** (1904), 513. — J. Billitzer, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 638. — Nernst, *Beilage zu Wied. Ann.* **1896**, Heft 8. — Nernst, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **4** (1897), 29. — Kucera, *Ann. Phys.* **11**, 529—560. 698—727. — M. Gouy, *Ann. chim. phys.* [7] **29**, 145—241.

Um in der Kapillare das in der Berührung mit 10 norm. Salzsäure befindliche Hg auf den Stand desjenigen unter ca. 0.1 norm. Salzsäure herabzudrücken, bedurfte es der E.M.K. +0.157 bezw. +0.260 Volt.

Damit das auf der Kuppe lastende Gewicht stets das gleiche war, mufsten die Höhen proportional den spezifischen Gewichten der HCl-Lösungen sein. Sehr auffallend ist es, daß bei fortschreitender Verdünnung der Salzsäure, also Konzentrierung des $Hg_2^{\cdot\cdot}$, die Kuppe tiefer[1] und tiefer zu stehen kommt, während die Oberflächenspannung bei dem Niederschlagen von Hg-Ionen, also positiver Ladung des Quecksilbers ($\varepsilon_{N.-E.} = -0.560$ V.) diese verstärkt und der Meniskus nach oben getrieben werden müfste. Dies tritt jedenfalls ein, wenn man durch Anwendung salpetersaurer $Hg_2(NO_3)_2$-Lösungen (10^{-5}, 10^{-4} . . . 10^{-1} norm.) die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Konzentration erhöht. Es sieht also so aus, als wenn gegen die HCl-Lösungen die Hg-Kuppe negativ geladen sei. Da hier die Hg-Konzentration etwa 10^{-18} beträgt, so wäre zwischen $Hg_2^{\cdot\cdot} = 10^{-5}$ und 10^{-18} das Nullpotential zu suchen. Eine andere Erscheinung hingegen spricht dafür, dafs auch unter Salzsäurelösungen das Quecksilber positiv geladen ist. Es wuchs nämlich die Oberflächenspannung (die Kuppe sank, auch im Falle der HCl-Lösungen) bei Zufuhr negativer Elektrizität (kathodische Polarisation), so dafs hiernach das Hg stets positiv geladen erscheint. — Inwieweit der durch die Säurekonzentrierung geänderte Charakter des Mediums die Kapillarität beeinflufst, darüber könnte die Untersuchung verschieden konzentrierter HCl-Lösungen mit gleichem HNO_3-Gehalt eventuell Aufschlufs geben. Das gleiche Verhalten obiger HCl-Lösungen (10 norm. und 7.38 norm.) in der Beeinflussung der Oberflächenspannung des Quecksilbers ist immerhin

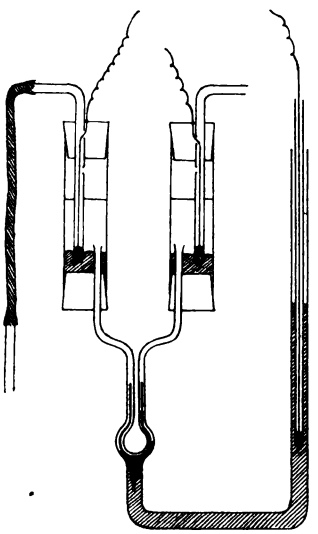


Fig. 11.

[1] Vergl. Nernst (l. c.) welcher beobachtete, dafs die Kuppe in Berührung mit verdünnter KCN-Lösung ($n/10$; $[Hg^{\cdot\cdot}] = 10^{-17}$) tiefer steht, als mit sehr konzentrierter. Demnach wäre das Hg bei dieser starken Verdünnung der Hg-Ionen negativ geladen.

eine gewisse Stütze für die Folgerung gleicher $Hg_2^{\cdot\cdot}$- (bezw. Cl'-) Konzentration aus gleichem Kalomellösungsvermögen.

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

a) Das gleiche Kalomellösungsvermögen beliebiger Chloridlösungen gestattet die betreffenden Diffusionspotentiale direkt zu messen.

b) Bei ungleichem Lösungsvermögen lassen sich die Elektrodenpotentiale und danach die Diffusionspotentiale berechnen.

c) Aufser $MgCl_2$ und $CaCl_2$ sind auch NaCl und HCl in den Lösungen über 2.5 norm. im Anion selbstkomplex. Die Beweglichkeit der komplexen Anionen ist vermutlich sehr gering und kann bei Konzentrationen über 2.7 norm. einen Wechsel im Vorzeichen des Diffusionspotentials bedingen.

d) Für hohe Ionenkonzentrationen sind für den Fall der Wasserstoffionen osmotischer Druck und Konzentration nicht mehr proportional.

e) Die Tendenz zur Selbstkomplexbildung ist bei $MgCl_2$, $MgBr_2$ und MgJ_2 schon in 1 norm. Lösung merklich, sehr stark aber in 3 normaler.

UNIV. OF MICH.
SEP 18 1906
RECEIVED